

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ НАНОПРОВОЛОК И МОДИФИКАЦИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. М. МАНУКЯН¹⁾, А. М. МАЛЬТАНОВА²⁾, А. О. КОНАКОВ^{2), 3)},
Т. В. ГАЕВСКАЯ²⁾, Е. В. ЗОЛОТУХИНА^{3), 4)}, С. К. ПОЗНЯК²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр. Академика Семёнова, 1, 142432, г. Черноголовка, Россия

⁴⁾Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
пер. Институтский, 9, 141701, г. Долгопрудный, Россия

Аннотация. Описано получение никелевых нанопроволок восстановлением хлорида никеля гидразингидратом в этиленгликоле. Показана возможность управления размером и толщиной никелевых нанопроволок путем приложения постоянного магнитного поля к реакционной смеси. Выявлено, что электрохимическая модификация электрода на основе никелевых нанопроволок в растворе NaOH приводит к образованию активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – NiOOH на поверхности нанопроволок. Установлено, что формирование композитной системы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – NiOOH – Ni является перспективным для вольтамперометрического обнаружения формальдегида ввиду специфической химической сорбции молекул формальдегида на поверхности электрода и их последующего окисления NiOOH . Линейный диапазон обнаружения формальдегида составил 1–45 ммоль/л, нижний предел обнаружения формальдегида – 0,027 ммоль/л, коэффициент чувствительности – $210 \text{ нА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{ммоль/л}^{-1}$.

Ключевые слова: никель; нанопроволоки; вольтамперометрия; электрокатализ; формальдегид.

Образец цитирования:

Манукян АМ, Мальтанова АМ, Конаков АО, Гаевская ТВ, Золотухина ЕВ, Позняк СК. Получение никелевых нанопроволок и модификация их поверхности для вольтамперометрического обнаружения формальдегида. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:12–20. EDN: JYZUXQ

For citation:

Manukian AM, Maltanova HM, Konakov AO, Gaevskaya TV, Zolotukhina EV, Poznyak SK. Preparation of nickel nanowires and modification of their surface for voltammetric detection of formaldehyde. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:12–20. Russian. EDN: JYZUXQ

Авторы:

Алина Маратовна Манукян – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – А. М. Мальтанова.

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Артём Олегович Конаков – младший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и центра коллективного пользования уникальным оборудованием²⁾, младший научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах³⁾.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии тонких пленок.

Екатерина Викторовна Золотухина – доктор химических наук, доцент; заместитель директора по научной работе³⁾, профессор кафедры физики организованных структур и химических процессов⁴⁾.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Alina M. Manukian, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

alya.manukian@gmail.com

Hanna M. Maltanova, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

annamaltanova@gmail.com

Artem O. Konakov, junior researcher at the laboratory of organic synthesis and the centre for the collective use of unique scientific equipment^b and junior researcher at the laboratory of electrode processes in liquid systems^c.

artjom7777@gmail.com

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayativ@bsu.by

Ekaterina V. Zolotukhina, doctor of science (chemistry), docent; deputy director for science^c and professor at the department of physics of organised structures and chemical processes^d.

zolek@icp.ac.ru

Sergey K. Poznyak, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (научно-исследовательская работа 2.1.04.02), а также тематической карты № 124013000692-4.

PREPARATION OF NICKEL NANOWIRES AND MODIFICATION OF THEIR SURFACE FOR VOLTAMMETRIC DETECTION OF FORMALDEHYDE

A. M. MANUKIAN^a, H. M. MALTANAVA^b, A. O. KONAKOV^{b, c},
T. V. GAEVSKAYA^b, E. V. ZOLOTUKHINA^{c, d}, S. K. POZNYAK^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, 1 Akademika Semenova Avenue, Chernogolovka 142432, Russia

^dMoscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskii Lane, Dolgoprudnyi 141701, Russia

Corresponding author: H. M. Maltanova (annamaltanova@gmail.com)

Abstract. The preparation of nickel nanowires by reduction of nickel chloride with hydrazine hydrate in ethylene glycol is described. The possibility of controlling the size and thickness of nickel nanowires by applying a constant magnetic field to the reaction mixture is demonstrated. It was revealed that electrochemical modification of electrode based on nickel nanowires in NaOH solution leads to the formation of active Ni(OH)₂ – NiOOH layers on the surface of nanowires. The formation of the Ni(OH)₂ – NiOOH – Ni composite system is promising for the voltammetric detection of formaldehyde due to the specific chemical sorption of formaldehyde molecules on the electrode surface and their subsequent oxidation with NiOOH. The linear range of formaldehyde determination was 1–45 mmol/L, the lower limit of determination of formaldehyde – 0.027 mmol/L, the sensitivity coefficient – 210 nA · μg⁻¹ · mmol/L⁻¹.

Keywords: nickel; nanowires; voltammetry; electrocatalysis; formaldehyde.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state programme of scientific research for 2021–2025 «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (research work 2.1.04.02), as well as thematic map No. 124013000692-4.

Введение

Формальдегид является канцерогенным веществом, которое содержится в сточных водах различных производств [1]. Его молекулы были обнаружены в обработанной бутилированной питьевой воде, где они образовались в основном за счет окисления органических веществ во время озонирования [2]. Кроме того, формальдегид может быть найден в предметах домашнего обихода. Попадая в организм человека, он оказывает выраженное токсическое действие на центральную нервную систему, легкие, печень, почки и органы зрения. Предельно допустимая концентрация формальдегида в воде составляет 0,05 мг/л. По этой причине контроль уровня данного вещества является очень важной и актуальной задачей для специалистов в областях химии, экологии и медицины [1].

Традиционные методы количественного химического анализа содержания органических загрязнителей сточных вод (спектрофотометрия, хроматография и т. д.) отличаются применением дорогостоящего оборудования, дорогих и редких химических реагентов, а также сложной процедурой пробоподготовки, поэтому стоит вопрос разработки простых и эффективных методов анализа [3; 4]. Доступной альтернативой являются электрохимические методы обнаружения формальдегида, известные своей высокой чувствительностью, селективностью и возможностью осуществления мониторинга в режиме реального времени. Для определения формальдегида в воде методом вольтамперометрии используются электроды из таких химически стойких и стабильных в работе драгоценных металлов, как платина, палладий и золото [5–8]. Однако применение драгоценных металлов сопровождается рядом проблем, связанных с их стоимостью, сложностью при регенерации и производстве, селективностью.

В целях замены дорогих электродов на более дешевые рассматривается использование более доступных материалов, например никеля и его сплавов. Электроды на данной основе могут применяться для окисления и обнаружения формальдегида в щелочных средах благодаря образованию активных

слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – NiOOH на их поверхности [9–11]. Поверхностные свойства таких систем можно регулировать для оптимизации электрохимического окисления молекул формальдегида и повышения чувствительности сенсоров. В настоящее время исследовательские усилия направлены на получение сплавов, композитов и наноструктур никеля, а также на поиск носителя для улучшения эффективности и стабильности этих катализаторов [5]. Так, модифицированные электроды на основе никелевых нанопроволок отличаются высокой чувствительностью, воспроизводимостью, селективностью и низким пределом обнаружения молекул формальдегида [9; 12; 13]. Кроме того, никелевые нанопроволоки превосходят другие наноструктурированные никелевые электроды и имеют пределы обнаружения, сопоставимые с достигнутыми пределами обнаружения для благородных металлов [9].

Наиболее распространенные методы получения никелевых нанопроволок основаны на использовании матриц (темплатов), пространственно ограничивающих область роста цепочечных структур. С помощью темплатного синтеза можно получать нанопроволоки различной морфологии и длины, которые будут определяться характеристиками используемой матрицы. Однако названные способы являются многостадийными, дорогостоящими и сложными для реализации из-за необходимости подготовки матрицы к синтезу и ее последующего удаления из конечного продукта [14; 15]. Альтернативным подходом может быть применение методов химического восстановления металлов. Среди таких методов выделяются металлоорганический путь получения, заключающийся в восстановлении газообразным водородом металлоорганических комплексов в присутствии поверхностно-активных веществ, и восстановление никельсодержащих соединений в водных и органических средах [16]. В качестве восстановителей могут выступать борогидрид и его производные, гипофосфит, гидразин, а также редокс-пары ионов металлов переменной валентности. Методы химического восстановления металлов являются более перспективными при их реализации в условиях реального технологического процесса благодаря относительной простоте и низкой стоимости [16].

Применение методов химического восстановления имеет ряд особенностей из-за влияния множества факторов на процесс формирования конечного продукта и его качество. Например, получение цепочечных структур при восстановлении борогидридом характерно только для железа и сплавов $\text{Fe} - \text{Co}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$, тогда как кобальт, никель и сплав $\text{Co} - \text{Ni}$ не образуют цепочечных структур в данных условиях [17]. Это явление связано с изменением магнитных свойств при переходе от железа к кобальту и никелю. Для получения никелевых нанопроволок в качестве восстановителя чаще всего используется гидразин гидрат, который может формировать комплексы различного состава с ионами никеля, тем самым влияя на структуру формирующихся нанопроволок [16; 18–21]. Введение поверхностно-активных веществ, полимеров и органических лигандов препятствует образованию цепочечных структур, тогда как приложение внешнего магнитного поля способствует упорядоченной ориентации частиц [22].

В последнее время отмечается широкий научный интерес к получению никелевых наночастиц методом восстановления их солей в высококипящих органических жидкостях [16; 21; 23; 24]. Обычно в качестве растворителей используются алифатические полиолы (глицерин, этиленгликоль, триэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль), с помощью которых можно контролировать микроструктуру частиц за счет комплексообразования с ионами Ni^{2+} . Кроме того, алифатические полиолы являются стабилизаторами, ограничивающими рост частиц и препятствующими их агрегации [16; 21; 23; 24]. Также они способствуют формированию высококристаллических частиц [25]. Однако механизм формирования никелевых наноструктур в полиольных средах изучен не до конца, поскольку их физические свойства (размер, форма и кристаллическая структура частиц) сильно зависят от условий синтеза, которые оказывают влияние на стадии зародышеобразования и роста.

Цель настоящей работы – получение никелевых нанопроволок во внешнем магнитном поле путем восстановления хлорида никеля гидразингидратом в среде этиленгликоля, а также последующая электрохимическая модификация образованных наноструктур для вольтамперометрического обнаружения формальдегида в щелочной среде.

Материалы и методы исследования

Никелевые нанопроволоки были синтезированы по представленной в исследовании [26] методике с некоторыми изменениями. Типичная процедура синтеза была следующей. Смешивали 87 мл 0,1 моль/л раствора NaOH в этиленгликоле и 19 мл 65 % гидразингидрата. Полученную смесь заливали в трехгорлую колбу и нагревали до температуры 100 °С. В нее по каплям добавляли 12,5 мл 0,1 моль/л раствора NiCl_2 в этиленгликоле. Синтез проводили в присутствии неодимового магнита, опущенного в колбу в стеклянной пробирке, с напряженностью магнитного поля 0,5 Тл. Формирующиеся никелевые нанопроволоки сразу захватывались магнитом. После завершения реакции никелевые нанопроволоки были промыты последовательно водой и этанолом. Аналогичный синтез был проведен также в обычных условиях.

Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы регистрировали на приборе ДРОН-3.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) с использованием CoK_α -излучения. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки JCPDS. Термогравиметрический анализ никелевых нанопроволок проводили на приборе STA 449C (*Netzsch*, Германия) в области температур 20–1000 °С в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы получали с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (*Eco Chemie*, Нидерланды) в трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (*Radiometer Analytical*, Франция), заполненным 1 моль/л раствором KOH (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), и вспомогательным электродом, в качестве которого использовалась платиновая пластина. Рабочий электрод готовили следующим образом. Суспензию никелевых нанопроволок в изопропанол (концентрация 10 мг/мл) наносили на поверхность стеклоглеродного электрода в количестве 1 мкл (10 мкг) и сушили. После этого этапа поверхность модифицированного стеклоглеродного электрода прикапывали 0,5 мкл раствора Nafion DE1020 (0,6 вес. %) в изопропанол для фиксации порошка на поверхности электрода. Электрохимическую модификацию поверхности никелевых нанопроволок проводили в 0,5 моль/л растворе NaOH методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Электрохимическое детектирование формальдегида осуществляли в потенциостатическом режиме в щелочных растворах формальдегида в токе аргона с предварительной продувкой не менее 30 мин, для чего записывали хроноамперограммы в фоновом электролите (0,1 моль/л раствора NaOH) с различной концентрацией формальдегида при потенциале 0,58 В. Нижний предел обнаружения формальдегида рассчитывали как отношение трехкратного стандартного отклонения фоновой тока к коэффициенту чувствительности.

Результаты и их обсуждение

В процессе синтеза образцов в обычных условиях были получены серые комковатые осадки. Результаты СЭМ-исследования этих образцов показали, что наряду с цепочечными структурами длиной 10,0–40,0 мкм и толщиной 0,1–0,5 мкм присутствуют неупорядоченные агрегаты мелких частиц Ni (рис. 1, а и в). Можно сделать вывод, что образцы никелевых волокон, сформированные в геомагнитных условиях, являются структурно-неоднородными.

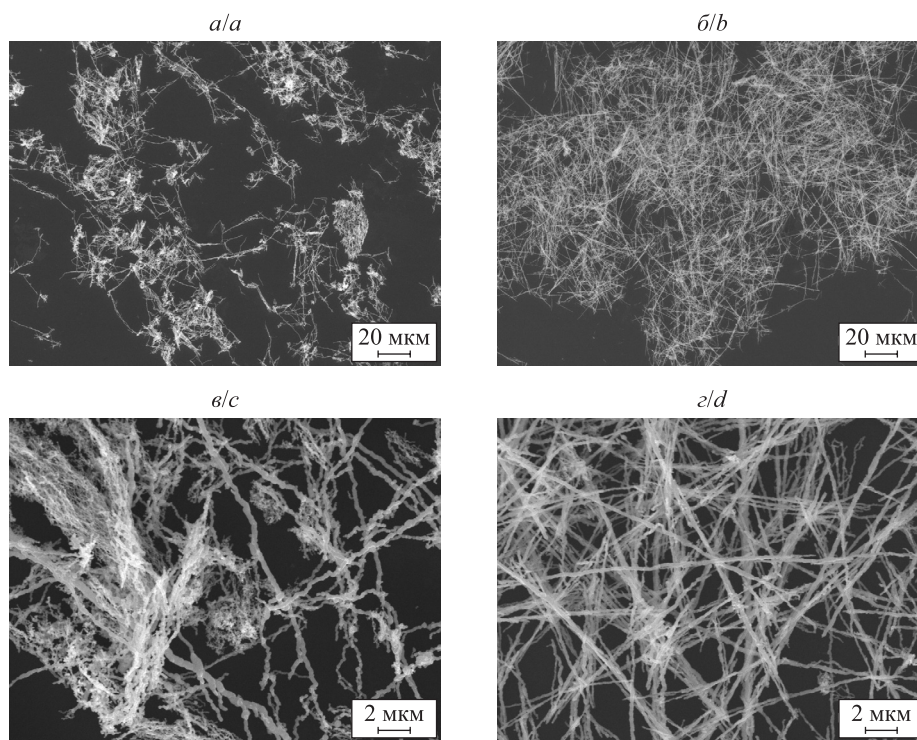


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии агрегатов мелких частиц Ni, полученных синтезом в отсутствие магнитного поля (а, в) и в присутствии внешнего магнитного поля с напряженностью 0,5 Тл (б, г)

Fig. 1. Scanning electron microscopy images of aggregates of small Ni particles obtained by synthesis in the absence of magnetic field (a, c) and in the presence of external magnetic field with a strength of 0.5 T (b, d)

В присутствии внешнего магнитного поля в объеме реакционного сосуда произошло образование осадка с целлюлозоподобной структурой, ориентированного по направлению приложенного магнитного поля. СЭМ-исследование полученных образцов подтвердило формирование системы цепочечных агрегатов, характеризующихся высокой однородностью распределения по толщине и практически не содержащих боковых ответвлений. Длина полученных цепочек превышает 20,0–50,0 мкм, а диаметр лежит в пределах 0,15–0,25 мкм (рис. 1, б и г). Таким образом, в системе сформировались металлические нанопроволоки с соотношением длины и ширины, превышающим значение 100.

Результаты проведения рентгенофазового анализа отражены на рис. 2. Все образцы содержат фазу металлического α -Ni с характерной для него кубической гранецентрированной решеткой (пики при $52,1^\circ$, $60,9^\circ$, $91,8^\circ$, $114,5^\circ$ и $123,1^\circ$ относятся к плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222) соответственно).

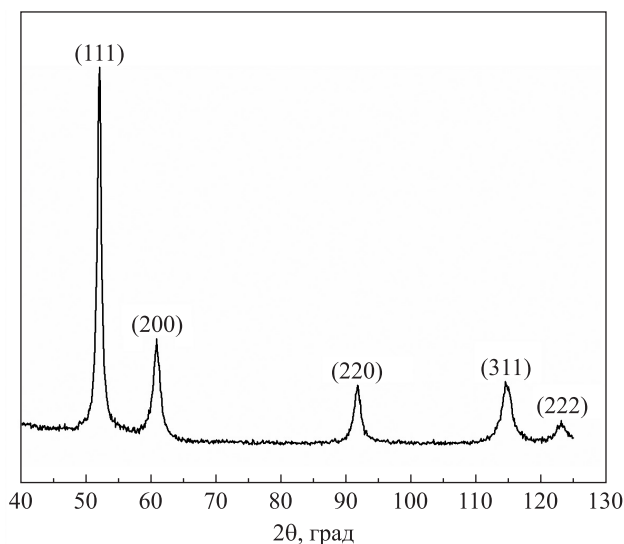


Рис. 2. Рентгенограмма никелевых нанопроволок

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of nickel nanowires

Стабильность никелевых нанопроволок на воздухе была охарактеризована с помощью термогравиметрической (ТГ) кривой и кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 3). Небольшая потеря веса, наблюдавшаяся при температуре до 300°C , вызвана потерей адсорбционной воды и реакцией разложения примеси $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Никелевые нанопроволоки начали окисляться при температуре 300°C ; конечный прирост массы составил около 23,6 %, что мало отличается от теоретического привеса (27,3 %) при идеальном превращении чистого Ni в оксид NiO. Окисление сопровождалось экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Превращение Ni в оксид NiO завершилось при температуре около 500°C .

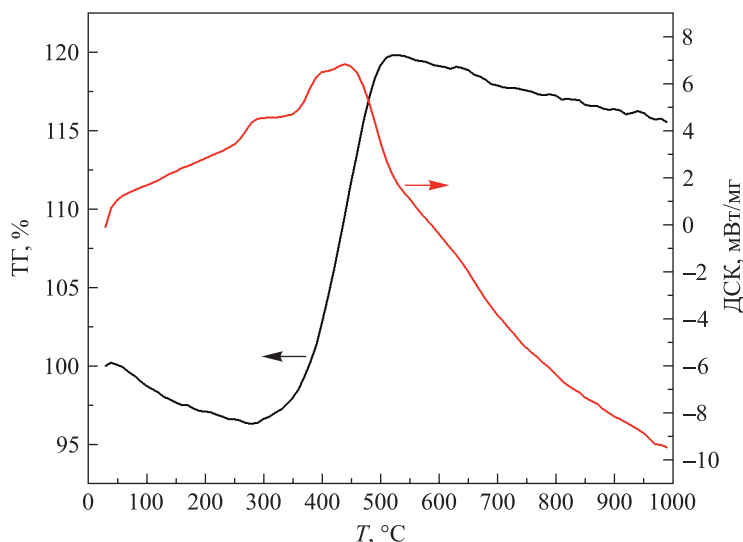
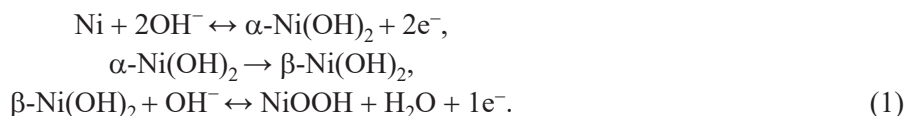


Рис. 3. Кривые ТГ – ДСК никелевых нанопроволок, полученных при приложении внешнего магнитного поля

Fig. 3. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric curves of nickel nanowires obtained by applying an external magnetic field

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы для электрода на основе никелевых нанопроволок в 0,5 моль/л растворе NaOH при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Анодный пик при потенциале 0,56 В можно отнести к окислению поверхности никелевых нанопроволок с образованием активного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ [27]. В процессе окисления протекали следующие реакции:



Стабильной фазой, которая не может быть удалена электрохимическим образом с поверхности Ni, является $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [12]. Сопряженный катодный пик при потенциале 0,4 В связан с восстановлением NiOOH до $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. При потенциалах более 0,7 В зафиксирован экспоненциальный рост анодного тока, обусловленный реакцией выделения кислорода ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$). Некоторый рост анодного и катодного пиков, наблюдавшийся при увеличении числа циклов от 1 до 50, связан с постепенным утолщением электроактивного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ на поверхности никелевых нанопроволок [27; 28]. Существенное увеличение анодного и катодного пиков после 50-го цикла не происходило.

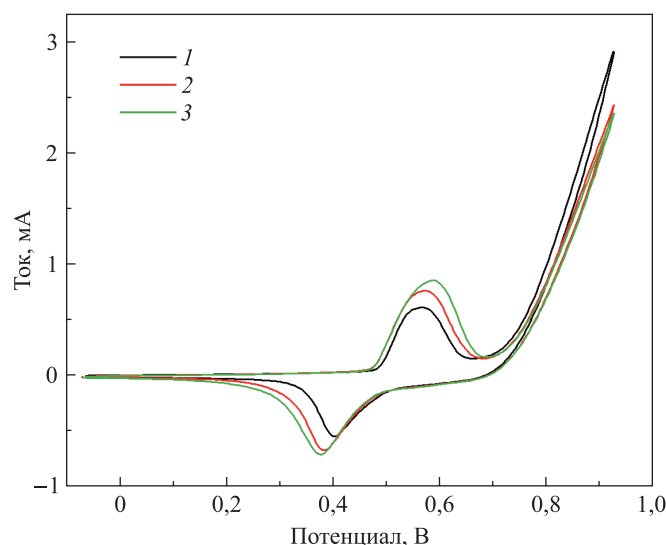


Рис. 4. ЦВА-кривые никелевых нанопроволок в 0,5 моль/л растворе NaOH при скорости развертки потенциала 200 мВ/с: 1 – 1-й цикл; 2 – 20-й цикл; 3 – 50-й цикл

Fig. 4. Cyclic voltammetry curves of nickel nanowires in 0.5 mol/L NaOH solution at a potential scanning rate of 200 mV/s: 1 – 1st cycle; 2 – 20th cycle; 3 – 50th cycle

После добавления формальдегида в 0,1 моль/л раствор NaOH анодный пик заметно увеличился, тогда как значение катодного пика уменьшилось, что свидетельствует об активном участии сформированного электроактивного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ в окислении молекул формальдегида (рис. 5). Постепенный сдвиг анодного пика в положительную сторону обусловлен динамическим процессом окисления формальдегида за счет перехода иона Ni^{3+} в ион Ni^{2+} в активном гидроксидном слое и одновременным восполнением NiOOH согласно реакции (1). Ток анодного пика рос с увеличением концентрации формальдегида до 40 ммоль/л. При концентрациях выше 40 ммоль/л заметное увеличение анодного тока не наблюдалось. Данный эффект может быть обусловлен полным расходом в слое электрохимически формирующегося активного NiOOH в процессе химического окисления формальдегида.

Градуировочные зависимости окисления формальдегида на никелевых нанопроволоках, модифицированных слоем $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$, были получены в потенциостатическом режиме при потенциале 0,58 В в 0,1 моль/л растворе NaOH с различной концентрацией HCHO (рис. 6). При добавлении формальдегида в электролит наблюдалось резкое увеличение тока на хроноамперограмме. Переходный процесс завершился довольно быстро, и ток достиг стационарного значения примерно за 100–150 с. Градуировочный график для определения концентрации формальдегида в растворе линейен в диапазоне концентраций 1–45 ммоль/л (см. рис. 6). Нижний предел обнаружения формальдегида на никелевых нанопроволоках, модифицированных слоем $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$, составил 0,027 ммоль/л. Коэффициент чувствительности был равен $210 \text{ нА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{ммоль/л}^{-1}$. Диапазон линейности в случае с модифицированными слоем $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ никелевыми нанопроволоками, полученными в геомагнитных условиях, был уже (0,021–5,0 ммоль/л), а абсолютные величины токов были ниже при аналогичных концентрациях формальдегида.

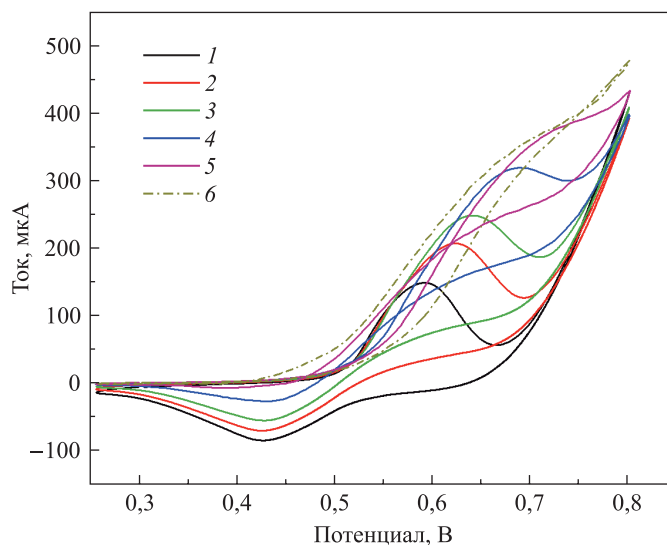


Рис. 5. ЦВА-кривые модифицированных никелевых нанопроволок в 0,1 моль/л растворе NaOH при скорости развертки потенциала 100 мВ/с до добавления формальдегида (1) и после его добавления до конечной концентрации 10 ммоль/л (2), 20 ммоль/л (3), 30 ммоль/л (4), 40 ммоль/л (5), 50 ммоль/л (6)

Fig. 5. Cyclic voltammetry curves of modified nickel nanowires in 0.1 mol/L NaOH at a potential scanning rate of 100 mV/s before adding formaldehyde (1) and after adding it to the final concentration of 10 mmol/L (2), 20 mmol/L (3), 30 mmol/L (4), 40 mmol/L (5), 50 mmol/L (6)

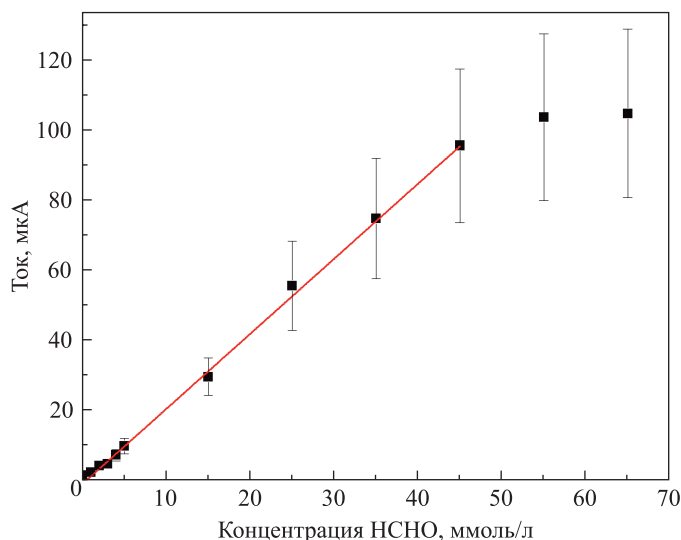


Рис. 6. Стационарные токи при потенциале 0,58 В в 0,1 моль/л растворе NaOH с различной концентрацией HCHO, которые были измерены на модифицированном электроде на основе никелевых нанопроволок, полученных при приложении внешнего магнитного поля

Fig. 6. Steady-state currents at a potential of 0.58 V in 0.1 mol/L NaOH solution with different HCHO concentrations, which were measured on a modified electrode based on nickel nanowires obtained by applying an external magnetic field

Появление электрокаталитической активности электродов на основе никелевых нанопроволок может быть связано с образованием редокс-активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$, что соответствует данным исследований [12; 29–31]. Согласно работе [31] слой $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ имеет хороший электрический контакт с металлическим Ni, электроны легко переходят от него к названному слою. Более того, NiOOH является мягким окислителем, способным окислять молекулы формальдегида и в то же время не создавать барьеров для транспорта электронов через границу гидроксид – металл. Стоит отметить, что молекулы формальдегида могут специфически хемосорбироваться на поверхности гидроксида с формированием

переходных комплексов [32]. Таким образом, электрохимическое окисление НСНО на модифицированном слое $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ электроде на основе никелевых нанопроволок осуществляется посредством гетерогенного окислительно-восстановительного катализа.

Заключение

Никелевые нанопроволоки были успешно синтезированы методом химического восстановления хлорида никеля гидразингидратом в среде этиленгликоля как в обычных условиях, так и в присутствии внешнего магнитного поля. Полученные образцы никелевых нанопроволок имеют структуру $\alpha\text{-Ni}$, а также характеризуются длиной 20,0–50,0 мкм и толщиной 0,15–0,25 мкм. Образцы нанопроволок стабильны на воздухе при температуре ниже 300 °С. Приложение внешнего магнитного поля во время синтеза существенно влияет на морфологию и структурную однородность нанопроволок, что приводит к образованию однородных цепочечных структур с соотношением длины и ширины, превышающим значение 100. Электрохимическая модификация никелевых нанопроволок в 0,5 моль/л растворе NaOH вызывает формирование активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ на их поверхности, которые играют решающую роль в электрокаталитическом окислении формальдегида. Методом хроноамперометрии были изучены электроаналитические свойства модифицированных никелевых нанопроволок в 0,1 моль/л растворе NaOH в отношении формальдегида. Получение нанопроволок во внешнем магнитном поле, в отличие от синтеза нанопроволок в геомагнитных условиях, позволяет расширить линейный диапазон определения формальдегида.

Библиографические ссылки

1. Silva AMT, Castelo-Branco IM, Quinta-Ferreira RM, Levec J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chemical Engineering Science*. 2003;58(3–6):963–970. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00636-X.
2. Glaze WH, Koga M, Cancilla D, Wang K, McGuire MJ, Liang S, et al. Evaluation of ozonation by-products from two California surface waters. *Journal AWWA*. 1989;81(8):66–73. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1989.tb03261.x.
3. Li J, Zhu J, Ye L. Determination of formaldehyde in squid by high-performance liquid chromatography. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*. 2007;16(supplement 1):127–130.
4. Dong B, Song X, Tang Y, Lin W. A rapid and facile fluorimetric method for detecting formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;222:325–330. DOI: 10.1016/j.snb.2015.07.039.
5. Yang Y, Hao Y, Huang L, Luo Y, Chen S, Xu M, et al. Recent advances in electrochemical sensors for formaldehyde. *Molecules*. 2024;29(2):327. DOI: 10.3390/molecules29020327.
6. Baez-Gaxiola MR, Fernández-Sánchez C, Mendoza E. Gold cluster based electrocatalytic sensors for the detection of formaldehyde. *Analytical Methods*. 2015;7(2):538–542. DOI: 10.1039/C4AY02023E.
7. Chou C-H, Chang J-L, Zen J-M. Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010;147(2):669–675. DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.090.
8. Zhang Y, Zhang M, Cai Z, Chen M, Cheng F. A novel electrochemical sensor for formaldehyde based on palladium nanowire arrays electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2012;68:172–177. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.02.050.
9. Trafela Š, Zavašnik J, Šturm S, Žužek Rožman K. Formation of a $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2019;309:346–353. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.060.
10. Chen P-Y, Yang H-H, Zen J-M, Shih Y. Sensitive and simple flow injection analysis of formaldehyde using an activated barrel plating nickel electrode. *Journal of AOAC International*. 2011;94(5):1585–1591. DOI: 10.5740/jaoacint.10-378.
11. Trivedi D, Crosse J, Tanti J, Cass AJ, Toghiani KE. The electrochemical determination of formaldehyde in aqueous media using nickel modified electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;270:298–303. DOI: 10.1016/j.snb.2018.05.035.
12. Trafela Š, Krishnamurthy A, Žagar Soderžnik K, Kavčič U, Karlovits I, Klopčič B, et al. IoT electrochemical sensor with integrated $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Ni}$ nanowires for detecting formaldehyde in tap water. *Sensors*. 2023;23(10):4676. DOI: 10.3390/s23104676.
13. Nachaki EO, Ndangili PM, Naumih NM, Masika E. Nickel – palladium-based electrochemical sensor for quantitative detection of formaldehyde. *Chemistry Select*. 2018;3(2):384–392. DOI: 10.1002/slct.201702019.
14. Zhang T, Ling Z. Template-assisted fabrication of Ni nanowire arrays for high efficient oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2019;318:91–99. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.063.
15. Guiliani J, Cadena J, Monton C. Template-assisted electrodeposition of Ni and Ni/Au nanowires on planar and curved substrates. *Nanotechnology*. 2018;29(7):075301. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa261.
16. Логутенко ОА, Титков АИ, Воробьев АМ, Юхин ЮМ, Ляхов НЗ. Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016;24(5):619–626. DOI: 10.15372/KhUR20160504.
17. Kim SG, Brock JR. Growth of ferromagnetic particles from cation reduction by borohydride ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987;116(2):431–443. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90139-1.
18. Guo L, Liu C, Wang R, Xu H, Wu Z, Yang S. Large-scale synthesis of uniform nanotubes of a nickel complex by a solution chemical route. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(14):4530–4531. DOI: 10.1021/ja039381h.
19. Park JW, Chae EH, Kim SH, Lee JH, Kim JW, Yoon SM, et al. Preparation of fine Ni powders from nickel hydrazine complex. *Materials Chemistry and Physics*. 2006;97(2–3):371–378. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.028.
20. Nik Roselina NR, Azizan A, Hyie KM, Jumahat A, Abu Bakar MA. Effect of pH on formation of nickel nanostructures through chemical reduction method. *Procedia Engineering*. 2013;68:43–48. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.12.145.

21. Wu S-H, Chen D-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;259(2):282–286. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00135-2.
22. Гаевская ТВ, Амелина НВ, Свиридов ВВ, Тен ПГ. О формировании частиц твердой фазы в объеме растворов, используемых при химическом осаждении металлов. *Коллоидный журнал*. 1990;52(6):1167–1169. EDN: CWLLDM.
23. Couto GG, Klein JJ, Schreiner WH, Mosca DH, de Oliveira AJA, Zarbin AJG. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;311(2):461–468. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.03.045.
24. Carroll KJ, Reveles JU, Shultz MD, Khanna SN, Carpenter EE. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(6):2656–2664. DOI: 10.1021/jp1104196.
25. Chakroune N, Viau G, Ricolleau C, Fiévet-Vincent F, Fiévet F. Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13(2):312–318. DOI: 10.1039/b209383a.
26. Wasiak T, Przypis L, Walczak K, Janas D. Nickel nanowires: synthesis, characterization and application as effective catalysts for the reduction of nitroarenes. *Catalysts*. 2018;8(11):566. DOI: 10.3390/catal8110566.
27. Medway SL, Lucas CA, Kowal A, Nichols RJ, Johnson D. *In situ* studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006;587(1):172–181. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.11.013.
28. Ojani R, Raoof JB, Zavvarmahalleh SRH. Preparation of Ni/poly(1,5-diaminonaphthalene)-modified carbon paste electrode; application in electrocatalytic oxidation of formaldehyde for fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009;13(10):1605–1611. DOI: 10.1007/s10008-008-0718-9.
29. Kaviani S, Azizi SN, Ghasemi S. Preparation of a novel supported electrode comprising a nickel(II) hydroxide-modified carbon paste electrode (Ni(OH)₂-X/CPE) for the electrocatalytic oxidation of formaldehyde. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016;37(1):159–168. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)60990-1.
30. Wen X, Xi J, Long M, Tan L, Wang J, Yan P, et al. Ni(OH)₂/Ni based on TiO₂ nanotube arrays binder-free electrochemical sensor for formaldehyde accelerated detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;805:68–74. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.09.066.
31. Wang X, Liu X, Tong C-J, Yuan X, Dong W, Lin T, et al. An electron injection promoted highly efficient electrocatalyst of FeNi₃@GR/Fe-NiOOH for oxygen evolution and rechargeable metal – air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4(20):7762–7771. DOI: 10.1039/C6TA01541G.
32. Schulz H, Beck F. Oxidation von 2-propanol an Ti/Cr₂O₃-anoden. *Angewandte Chemie*. 1985;97(12):1047–1048. DOI: 10.1002/ange.19850971209.

Получена 12.03.2025 / исправлена 15.04.2025 / принята 16.04.2025.
Received 12.03.2025 / revised 15.04.2025 / accepted 16.04.2025.